

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-009679

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

C09D 11/00

---

(21)Application number : 2002-169825

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.06.2002

(72)Inventor : NAKAZAWA IKUO

SATO KOICHI

SUDA SAKAE

IKEGAMI MASAYUKI

---

(54) IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING APPARATUS, AND MEDIUM TO BE RECORDED

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method for forming an image by fixing an ink composition on a medium to be recorded.

SOLUTION: In this image forming method, an ink composition, which contains a nonionic block polymer, a solvent and a coloring agent, is brought into contact with an ionic composition in which a polyvalent cation is contained in the ink composition, so that the image can be formed by fixing the ink composition on the medium to be recorded. Preferably, the solvent is water, and the nonionic block polymer of the ink composition is a polymer containing a polyvinyl ether structure. The image forming method, which is practiced by bringing the ink composition into contact with the ionic composition in which the polyvalent cation is contained in the ink composition, an image forming apparatus, and the medium to be recorded, which contains the compositions, are provided.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

特開2004-9679

(P2004-9679A)

(43) 公開日 平成16年1月15日 (2004.1.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

B 4 1 M 5/00  
B 4 1 J 2/01  
C 0 9 D 11/00

F I

B 4 1 M 5/00 A  
B 4 1 M 5/00 B  
B 4 1 M 5/00 E  
C 0 9 D 11/00  
B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z

テーマコード (参考)

2 C 0 5 6  
2 H 0 8 6  
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-169825 (P2002-169825)

(22) 出願日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

(72) 発明者 中澤 郁郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 佐藤 公一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 須田 栄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置および被記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 被記録媒体上でインク組成物を定着させて画像を形成する画像形成方法を提供する。

【解決手段】 非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成する画像形成方法。溶媒が水であることが好ましく、前記インク組成物の非イオン性ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むポリマーであることが好ましい。前記インク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることによる画像形成方法、画像形成装置並びに前記組成物を含む被記録媒体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

被記録媒体上で、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項2】

前記非イオン性ブロックポリマーが異なる2種以上の親水性ブロックを有するポリマーを有する請求項1記載の画像形成方法。

## 【請求項3】

前記異なる2種以上の親水性ブロックを有するポリマーが色材を分散させる機能を有する請求項2記載の画像形成方法。

10

## 【請求項4】

前記溶媒が水である請求項1乃至3のいずれかの項に記載の画像形成方法。

## 【請求項5】

前記非イオン性ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むポリマーである請求項1乃至4のいずれかの項に記載の画像形成方法。

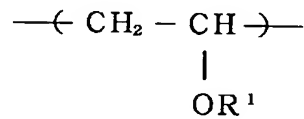
## 【請求項6】

前記ポリビニルエーテル構造を含むポリマー構造が下記一般式(1)で表される繰り返し構造を含む請求項1乃至5のいずれかの項に記載の画像形成方法。

## 【化1】

20

## 一般式(1)



[ただし、 $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Py r)、Ph-Ph、Ph-Py r、または $-(\text{CH}(R^2) - \text{CH}(R^3) - \text{O})_1 - R^4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - R^4$ から選ばれ、芳香環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。1は1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。また $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $\text{CH}_3$ である。 $R^4$ は水素原子、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Py r、Ph-Ph、Ph-Py r、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{COOR}^5$ からなり、 $R^4$ が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

30

## 【請求項7】

前記一般式(1)で表される繰り返し構造において、 $R^1$ が下記の構造より選ばれる請求項6記載の画像形成方法。

[ $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(\text{CH}(R^2) - \text{CH}(R^3) - \text{O})_1 - R^4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m - (\text{O})_n - R^4$ から選ばれる。1、mはそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、nは0または1である。また $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $\text{CH}_3$ である。 $R^4$ は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Py r、Ph-Ph、Ph-Py r、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$

50

$H_2$ 、 $CH_2COOR^5$  からなり、 $R^4$  が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基または F、Cl、Br と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^5$  は水素原子または炭素数 1 から 5 のアルキル基である。]

【請求項 8】

前記一般式 (1) で表される繰り返し構造において、 $R^1$  が下記の構造より選ばれる請求項 6 記載の画像形成方法。

[ $R^1$  は炭素数 1 から 18 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または  $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$  もしくは  $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$  から選ばれる。1、m はそれぞれ独立に 1 から 6 の整数から選ばれ、n は 0 または 1 である。また  $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ独立に水素原子もしくは  $CH_3$  である。 $R^4$  は水素原子、炭素数 1 から 6 までの直鎖、分岐または環状のアル

10

キル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、 $CH_2COOR^5$  からなり、 $R^4$  が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基または F、Cl、Br と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^5$  は水素原子、または炭素数 1 から 5 のアルキル基である。]

【請求項 9】

前記一般式 (1) で表される繰り返し構造において、 $R^1$  が下記の構造より選ばれる請求項 6 記載の画像形成方法。

[ $R^1$  は炭素数 1 から 18 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または  $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$  もしくは  $-(CH_2)_m-(O)_n-R^2$  から選ばれる。1、m はそれぞれ独立に 1 から 6 の整数から選ばれ、n は 0 または 1 である。 $R^2$  は Ph、Pyr、Ph-Ph、 $CH_2COOR^3$  からなり、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^3$  は水素原子または炭素数 1 から 5 のアルキル基である。]

20

【請求項 10】

前記一般式 (1) で表される繰り返し構造において、 $R^1$  が下記の構造より選ばれる請求項 6 記載の画像形成方法。

[ $R^1$  は  $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$  もしくは  $-(CH_2)_m-(O)_n-R^2$  から選ばれる。1、m はそれぞれ独立に 1 から 6 の整数から選ばれ、n は 0 または 1 である。 $R^2$  は水素原子、炭素数 1 から 6 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基である。]

30

【請求項 11】

前記一般式 (1) で表される繰り返し構造において、 $R^1$  が下記の構造より選ばれる請求項 6 記載の画像形成方法。

[ $R^1$  は  $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$  から選ばれる。1 は 1 から 2 の整数から選ばれる。 $R^2$  は水素原子、炭素数 1 から 4 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基である。]

【請求項 12】

前記ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位の構造式 (1) において、その繰り返しユニット数の合計が 10 以上 40、000 以下である請求項 5 記載の画像形成方法。

40

【請求項 13】

前記インク組成物において、該ポリマーにイオンが配位することで増粘する請求項 1 乃至 12 のいずれかの項に記載の画像形成方法。

【請求項 14】

前記インク組成物において、該色材が顔料である請求項 1 乃至 12 のいずれかの項に記載の画像形成方法。

【請求項 15】

前記多価のカチオンを含むイオン性組成物が、多価のカチオンが Ca、Mg、Ni、Al のいずれかである組成物からなる請求項 1 記載の画像形成方法。

【請求項 16】

50

吐出部からインク組成物とカチオン性組成物を、各々吐出し、被記録媒体上で接触させることで画像を形成することを特徴とする請求項1乃至15のいずれかの項に記載の画像形成方法。

【請求項17】

前記インク組成物とイオン性組成物とを接触させることにより被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成する請求項18記載の画像形成方法。

【請求項18】

前記イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられている請求項16または17記載の画像形成方法。

【請求項19】

前記インク組成物及び／又はイオン性組成物に熱エネルギーを作用させて各組成物を吐出する請求項16乃至18のいずれかの項に記載の画像形成方法。

【請求項20】

請求項16乃至19のいずれかに記載の画像形成方法に用いる画像形成装置。

【請求項21】

前記インク組成物及び／又はイオン性組成物に熱エネルギーを作用させて各組成物を吐出する請求項20記載の画像形成装置。

【請求項22】

被記録媒体上で、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより該インク組成物を定着させて画像を形成するための被記録媒体であって、前記イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられていることを特徴とする被記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0002】

特に本発明では、溶媒が水であることが好ましく、本発明では前記組成物の非イオン性ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むポリマーであることが好ましい。本発明は前記インク組成物と、該インク組成物に多価カチオン含有イオン性組成物を接触させることによる画像形成方法、画像形成装置並びに前記組成物を含む被記録媒体に関する。

【0003】

【従来の技術】

近年、デジタル印刷技術は非常に勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

【0004】

インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することで蒸発発泡し、インクを吐き出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐き出させる方法である。これらの方法に使用されるインクは通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時にじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所紙の繊維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。これらを改善する目的で顔料分散インクを使用することが検討されている（例えばUSP5085698）。しかしながら未だなお多くの改善が望まれている状況である。

【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑み、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法を提供しようとするものである。より好ましくは、本発明は、上記組成物のうち、溶媒が水であり、色材が顔料である場合の顔料分散インク材料であり、前記インク組成物において、該ポリマーにイオンが配位することで増粘することで、分散安定性が高く、にじみやフェザリングが改善され、さらには定着性の優れた画像形成方法、画像形成装置並びに前記組成物を含む被記録媒体を提供しようとするものである。

## 【0006】

10

## 【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の本発明により解決される。

本発明の第一の発明は、被記録媒体上で、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法である。

## 【0007】

前記非イオン性ブロックポリマーが異なる2種以上の親水性ブロックを有するポリマーを有するのが好ましい。

前記異なる2種以上の親水性ブロックを有するポリマーが色材を分散させる機能を有するのが好ましい。

20

前記溶媒が水であるのが好ましい。

前記非イオン性ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むポリマーであるのが好ましい。

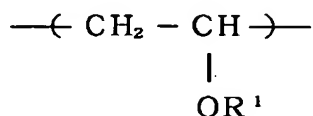
## 【0008】

前記ポリビニルエーテル構造を含むポリマー構造が下記一般式(1)で表される繰り返し構造を含むのが好ましい。

## 【0009】

## 【化2】

## 一般式(1)



## 【0010】

[ただし、 $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Py r)、Ph-Ph、Ph-Py r、または $\text{—(CH(R}^2\text{)—CH(R}^3\text{)—O)}_l\text{—R}^4$ もしくは $\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—(O)}_n\text{—R}^4$ から選ばれ、芳香環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。lは1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。また $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $\text{CH}_3$ である。 $R^4$ は水素原子、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Py r、Ph-Ph、Ph-Py r、 $\text{—CHO}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CHO}$ 、 $\text{—CO—CH=CH}_2$ 、 $\text{—CO—C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{COOR}^5$ からなり、 $R^4$ が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

40

50

## 【0011】

▲1▼前記一般式(1)で表される繰り返し構造において、 $R^1$ が下記の構造より選ばれるのが好ましい。

[ $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ から選ばれる。1、mはそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、nは0または1である。また $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $CH_3$ である。 $R^4$ は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Py r、Ph-Ph、Ph-Py r、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $CH_2COOR^5$ からなり、 $R^4$ が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

10

## 【0012】

▲2▼前記一般式(1)で表される繰り返し構造において、 $R^1$ が下記の構造より選ばれるのが好ましい。

[ $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ から選ばれる。1、mはそれぞれ独立に1から6の整数から選ばれ、nは0または1である。また $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $CH_3$ である。 $R^4$ は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Py r、Ph-Ph、 $CH_2COOR^5$ からなり、 $R^4$ が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

20

## 【0013】

▲3▼前記一般式(1)で表される繰り返し構造において、 $R^1$ が下記の構造より選ばれるのが好ましい。

[ $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^2$ から選ばれる。1、mはそれぞれ独立に1から6の整数から選ばれ、nは0または1である。 $R^2$ はPh、Py r、Ph-Ph、 $CH_2COOR^3$ からなり、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R^3$ は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。]

30

## 【0014】

▲4▼前記一般式(1)で表される繰り返し構造において、 $R^1$ が下記の構造より選ばれるのが好ましい。

[ $R^1$ は $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^2$ から選ばれる。1、mはそれぞれ独立に1から6の整数から選ばれ、nは0または1である。 $R^2$ は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基である。]

40

## 【0015】

▲5▼前記一般式(1)で表される繰り返し構造において、 $R^1$ が下記の構造より選ばれるのが好ましい。

[ $R^1$ は $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ から選ばれる。1は1から2の整数から選ばれる。 $R^2$ は水素原子、炭素数1から4までの直鎖、分岐または環状のアルキル基である。]

## 【0016】

前記ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位の構造式(1)において、その繰り返しユニット数の合計が10以上40、000以下であるのが好ましい。

前記インク組成物において、該ポリマーにイオンが配位することで増粘するのが好ましい

50



前記インク組成物において、該色材が顔料であるのが好ましい。

【0017】

前記多価のカチオンを含むイオン性組成物が、多価のカチオンがCa、Mg、Ni、Alのいずれかである組成物からなるのが好ましい。

吐出部からインク組成物とカチオン性組成物を、各々吐出し、被記録媒体上で接触させることで画像を形成するのが好ましい。

前記インク組成物とイオン性組成物とを接触させることにより被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成するのが好ましい。

【0018】

前記イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられているのが好ましい。

前記インク組成物及び／又はイオン性組成物に熱エネルギーを作用させて各組成物を吐出するのが好ましい。

【0019】

本発明の第二の発明は、上記の画像形成方法に用いる画像形成装置である。

前記インク組成物及び／又はイオン性組成物に熱エネルギーを作用させて各組成物を吐出するのが好ましい。

【0020】

本発明の第三の発明は、被記録媒体上で、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより該インク組成物を定着させて画像を形成するための被記録媒体であって、前記イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられていることを特徴とする被記録媒体である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第一は、本発明は、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法である。第一の発明のインク組成物における一態様は、異なった2種以上の親水性ブロックを有するブロックポリマー、溶媒および色材とを含む組成物である。本発明における画像形成方法に用いられる組成物は、溶媒が水であることが好ましい。さらに、本発明では前記インク組成物の非イオン性ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むポリマーであることが好ましく、前記色材が顔料であることが好ましい。本発明のインク組成物における、非イオン性ブロックポリマーは、異なった2種類以上の親水性ブロックを有するブロックコポリマーであることが好ましい。さらには、該ポリビニルエーテルの構造は、その繰り返し単位構造が、 $-(CH_2-CH(OR^1))-$ （ただし $R^1$ は、前記で定義するとおりである。）であることを特徴とする。さらに本発明のインク組成物はポリビニルエーテル構造を有するポリマー以外のポリマーをさらに含有することも可能である。本発明のインク組成物は、界面活性剤をさらに含有することも可能である。また多価のカチオンを含むイオン性組成物においては、多価のカチオンが、Ca、Mg、Ni、Alのいずれかからなる組成物であることが好ましい。

【0022】

本発明の第二は、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法が、好ましくはインクジェットにより行なわれるものである。

【0023】

本発明の第三は、画像形成方法において、第一の吐出部から該インク組成物を吐出し、また第二の吐出部から該イオン性組成物を吐出して、被記録媒体上で各組成物が接触することにより、該インク組成物が定着されて画像が形成されることを特徴とする。また、前記

10

20

30

40

50

イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられており、該インク組成物を吐出することで、被記録媒体上で各組成物が接触することにより、該インク組成物が定着されて画像が形成されることも可能である。さらに、インク組成物に熱エネルギーを作用させてインクを吐出させることにも好ましい。

**【0024】**

本発明の第四は、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成する画像形成装置であり、前記インク組成物が本発明に記載されたインク組成物であることを特徴とする。本発明の画像形成装置は、前記インク組成物と、カチオン性組成物を接触させる手段を有し、この接触により被記録媒体上で該インク組成物が定着されて画像が形成されることを特徴とする。また本発明の画像形成装置では、イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられていることも可能である。本発明の画像形成装置は、インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出する手段を具備することも可能である。

10

**【0025】**

本発明の第五は、被記録媒体である。本発明の被記録媒体は、インク吐出部から吐出されたインクが付与されるものであり、前記インクが本発明に記載されたインク組成物であり、イオン性組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられていることを特徴とする。

**【0026】**

本発明者らは、前記従来技術、課題について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

20

すなわち本発明は、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法である。特に、本発明におけるインク組成物は、2種以上の親水性ブロックを有するブロックポリマーと水または溶剤のような溶媒と、顔料を含有する組成物であることが好ましい。さらに該インク組成物中の非イオン性ブロックポリマーは、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーであることが好ましい。さらに多価のカチオンを含むイオン性組成物においては、多価のカチオンが、Ca、Mg、Ni、Alのいずれかからなる組成物を用いることがより好ましい。

30

**【0027】**

本発明における組成物は、口紅、ファンデーション、頬紅等の化粧品に利用可能な組成物、または、着色剤を有するインク、トナー等の色材として使用される組成物をあげることができる。本発明における色材としての利用では、顔料のような粒状固体、染料などである。また、本発明の組成物は溶媒を含有する。本発明の組成物に含まれる溶媒は、特に限定されないが、組成物に含まれる成分を溶解、懸濁、分散できる媒体を意味する。本発明では、直鎖、分岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの有機溶媒、水性溶媒、水などが溶媒として含まれる。特に、本発明の組成物では水および水性溶媒を好適に使用することができる。水性溶媒の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

40

**【0028】**

本発明の画像形成方法では、インク組成物が、イオン性組成物と接触することにより、該

50

インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする。この性質を利用することで様々な特徴化粧品、色材等として利用できる。例えば、化粧品を例にとると、メイクする時点から特性が変化することで皮膚上での保持効果があがったり、色落ちしにくかったりといった機能を付与することが可能である。同様にマニキュア、ペディキュア等でも同様の効果が期待できる。

#### 【0029】

本発明で特に好ましいのは、イオン性組成物と接触することにより、粘性が変化する色材として利用される画像形成方法に関する。粘性の変化としてはゾル状態からゲル状態への相変化、溶液状態から固体状態への相変化、化学構造の変化などを挙げることができる。本発明の組成物を顔料分散インク材料として使用する場合、イオン組成物との接触により組成物が相変化（例えばゾルからゲルへの変化）を起こし、増粘することで被記録媒体への定着性を向上させることが挙げられる。本発明において、好ましいイオン種としては、Ca、Mg、Ni、Alから選ばれるカチオンがより好ましい。本発明ではこれらイオンが少なくとも2種以上組合わさってもよい。この組成物は顔料の分散安定性が高く、被記録媒体に付着させたときのにじみやフェザリングが改善され、さらには定着性の優れた画像形成方法とすることができる。このため、本発明の画像形成方法は、高画質、低消費エネルギー、高速の画像形成方法として利用することができる。本発明では、このときの色材は染料であってもよい。

#### 【0030】

本発明の画像形成方法は、上記のように化粧品、色材等の種々の用途があるが、特に顔料または染料を含有し、溶媒として水または溶剤を用いた画像形成方法としての用途が好適である。本発明の画像形成方法を用いれば、インク材料の定着性を始めとする種々の特性を改善することが可能である。

#### 【0031】

本発明の画像形成方法、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法が上記用途に好ましく用いられる理由は、用いられる非イオン性ブロックポリマーが溶媒に対して、色材を分散することができるからである。このときポリマーは使用する溶媒に親和性をもったものが用いられる。

#### 【0032】

また、本発明の組成物に含まれるブロックポリマーは、各ブロックまたはユニットの繰り返し単位構造の特性をほぼ保持し、共存する形で特性を発揮することが可能である。ランダムポリマーと比べ、その機能性を効率よく発揮することができる。本発明で用いられるブロックポリマーは、アクリル、メタクリル系ブロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロックポリマー等、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明の好ましい態様では、以下に説明するポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。また、本発明では、ポリマーがポリビニルエーテル構造を含むグラフトポリマーまたはグラジュエーションポリマーであることも好ましい。

#### 【0033】

また、本発明で用いられるブロックポリマーは、異なった2種以上の親水性ブロックを有することが好ましい。ここで記す「異なった」とは、異なる化学構造を意味し、モノマー構造またはポリマー鎖の分岐構造等が異なっていることを意味し、ポリマー鎖中における単一の繰り返し単位の分子鎖長のみが異なっている状態を意味しない。それら異なった2種以上のブロックのうち少なくとも一方の親水性ブロックがイオンの配位に対して応答すること、例えば親水性から疎水性に変化することにより、組成物が変性する。逆にある条件下で疎水性を示していたブロックがイオンの配位に対して応答し、親水性のブロックに変化することにより組成物が変性する場合もある。このようなブロックポリマーの刺激応

答の好ましい例は、本発明の組成物に含まれるポリマーが複数のブロックを有するブロックポリマーであり、該複数のブロックのうち2種以上が親水性ブロック（本発明では、イオンの配位により親水性のままであるか、または親水性になりうるブロックを意味する。）であり、その少なくとも一種はイオンに対する配位能を有し、他のうち少なくとも一種は使用条件下、常に親水性である場合である。このような組成物では、この刺激応答性を有するブロックがある条件下で疎水性であり低粘性のミセル状に分散している状態からイオンが配位すると、該ブロックが親水性に変性し、ポリマーが会合するなどして、低粘性の分散状態から高粘性のポリマー溶液状態へ変性する。このようにして、ある刺激により本発明の組成物の粘性が変化する。

**【0034】**

10

他の例は、本発明の組成物が水性組成物であり、ポリマーが上記のようなブロックポリマーであって、イオン配位能を有するブロックがある条件下で親水性である場合である。このような水性組成物では、水溶液にポリマーが溶解している状態からイオンが与えられブロックが疎水性に変性し、組成物がミセル状態を形成しつつゲル化してドラスティックに高粘度化する。

**【0035】**

さらなる例として、疎水性のブロックAと親水性であるブロックB、親水性でイオン配位能を有するブロックCの3種のブロックからなるブロックポリマーを用いるものもある。この例は、親水性であるブロックBCが水分散条件下でAをコアとするミセル分散状態から、ブロックCにイオンが配位することでミセル間相互作用が変化してゲル化し、ドラスティックに高粘度化するというものである。

20

**【0036】**

以上のように、本発明において異なった2種以上の親水性ブロックを有する場合には、特に溶剤として水を使用した場合に非常に好ましいイオン配位による粘性変化を発現させることが可能である。

**【0037】**

また、上述のような分子設計の考え方から、ブロックポリマーのブロックの形態については、ABA型、ABAB型、ABCB型、ABCD型（ここでDは、A、B、Cとは異なる構造のブロックであり、親水性でも疎水性でもよい。）、ABCA型が好ましく用いられる。

**【0038】**

30

本発明の画像形成方法に用いられるインク組成物中の非イオン性ブロックポリマーは、上述のように種々の形態をとりうるが、本発明の好ましい態様は、刺激応答性を有する、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーが好ましく、溶媒には水を用いた水性分散物であることがより好ましい。該水性分散物は、水、色材を含有し、代表的には、上述のような着色剤を有するインク、トナー等の色材として使用されうる。その中で好ましいのは、刺激により特性が変化する色材として利用される場合である。この場合の特性変化としては粘性変化がより好ましい。本態様の画像形成方法におけるインク組成物として、水性分散物を使用すると、色材（例えば顔料）の分散安定性が高くなり、にじみやフェザリングが改善され、さらには定着性の優れた顔料分散インク材料を提供できる。したがって、本発明の水性分散物は、高画質、低消費エネルギー、高速の画像形成材料として利用することができる。

40

**【0039】**

本発明における、色材としては顔料が好ましい。

**【0040】**

このような非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法を用いることで、分散安定性に優れ、かつイオンの配位に対して、その粘性が変化する、色のにじみやフェザリングが改善され、同時に優れた画像定着性を示す。そのため、インクジェットプリンタ用のインクとしても好適に用いられる。

50

## 【0041】

本発明の非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法では、これらの組成物のうち特に好ましい態様である上記水性分散物を例にとり説明する。また、色材として顔料を例にとり説明する。しかし、本発明はこれに限定されないことはもちろんである。

## 【0042】

まず、本発明の画像形成方法に特徴的に用いられるポリビニルエーテルについて説明する。本発明の水性分散物の特徴である、顔料分散安定性が高く、にじみやフェザリングを改善し、さらには定着性に優れる点については、分散物中に用いられるポリビニルエーテル構造を含むポリマー材料によるところが大きい。上述のように、本発明ではイオンの配位に応じて水性分散物の粘性が著しく変化することを特徴とすることが好ましく、さらには該ポリマーにイオンが配位することで増粘することを特徴とするものがより好ましい。この形態の水性分散物では、このポリマーは顔料などの分散安定性の面での機能も発揮することが好ましい。したがって、ポリビニルエーテルは親水性部分と疎水性部分の両方をもつ、いわゆる両親媒性構造を有していることが好ましい。具体的には親水性のモノマーと疎水性のモノマーが共重合されたポリマーを好ましい例として挙げることができる。ポリビニルエーテル構造を有するこのようなポリマーは、ポリビニルエーテル構造が一般にガラス転移点の低い柔らかい特性を有するため、通常はその疎水部が粒状固体と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため、より好ましい分散特性を有している。

## 【0043】

ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他にHI/I<sub>2</sub>系、HCl/SnCl<sub>4</sub>系等で行うこともできる。

## 【0044】

本発明に用いられるポリビニルエーテル構造を含むポリマーは、これを添加することによるイオン配位能の付与が第一の目的であるが、同時にそれ以外の機能（例えば顔料の分散性）を付与することもできる。

## 【0045】

このポリビニルエーテル構造を含むポリマー、水および粒状固体を含有する水性分散物に付与されるイオンとしては多価のカチオンであり、より好ましくはH、Na、Ca、Mg、K、Ni、Alのいずれかからなるカチオン種が挙げられる。

## 【0046】

以下に、上述のイオンのうち代表的なものについて説明し、このようなイオン配位に応答するポリビニルエーテル構造を含むポリマーを例示する。

イオンの配位による粘性変化に関しては、例えば溶解性や極性変化、相転移（ゾルーゲル転移、液晶）等による水性分散物の変化が挙げられる。ポリビニルエーテル構造として、例えばポリ（2-メトキシエチルビニルエーテル）、ポリ（2-エトキシエチルビニルエーテル）等のアルコキシビニルエーテル誘導体等又はこれらのポリマー化合物を主成分とする共重合体を挙げることができる。特にポリ（（2-メトキシエチルビニルエーテル）-b-（2-エトキシエチルビニルエーテル））からなるブロック共重合体では、カチオン種の添加により粘度変化が生じる。ここで、ポリ（（2-メトキシエチルビニルエーテル）-b-（2-エトキシエチルビニルエーテル））のbは、ブロックポリマーを意味する略号である。

## 【0047】

さらにこれらのイオンのうち、二種類以上のイオンを組み合わせることも可能である。  
該インク組成物中の非イオン性ブロックポリマーの構造は、ポリビニルエーテル構造を含み、かつポリマーの物性を最適化すべく2成分以上のビニルエーテルからなる共重合体がブロックポリマーであることが好ましいが、各ブロックホモポリマーのみならず、さらに機能を発現すべくグラフトポリマーやグラジュエーションポリマー等のブロックからなることも可能である。

## 【0048】

イオン配位能は、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーそれ自身でも達成できるが、本発明ではよりその機能を高めるために、その他のポリマーと併用することも可能である。  
一例としては、イオン配位能をポリビニルエーテル構造を含むポリマー以外のポリマーに持たせ、他の機能（例えば分散安定性）をポリビニルエーテル構造を含むポリマーに付与することが挙げられる。

10

## 【0049】

イオン配位能を有する他のポリマーの例としては、以下のものが挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0050】

第一の例として、カチオン種の添加によってポリマーの親媒性が変化して、粘性変化を起こさせるポリマーを挙げることができる。このポリマーの具体例としては、ポリビニルアルコール或いはその部分ケン化物、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとの共重合体、ポリ（エチレングリコールモノメタアクリレート）、ポリ（エチレングリコールモノアクリレート）、ポリ（メタ）アクリル酸或いはその金属塩、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリ（メタ）アクリルアミドアルキルスルホン酸、ポリマレイン酸或いはその金属塩、又はこれらのポリマー化合物を構成する単量体成分を主成分として得られた共重合体、ポリビニルアルコールーポリアクリル酸複合体或いはその金属塩、ポリ（エチレングリコールモノメタアクリレート）、カルボキシメチルセルロースの金属塩、カルボキシエチルセルロースの金属塩等又はこれらのポリマー化合物を主成分とする共重合体やポリマーブレンドが挙げられる。

20

## 【0051】

イオン配位能を有する、ポリビニルエーテル構造を含む非イオン性の構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなるからなるブロックポリマーであっても良い。

30

## 【0052】

これらブロックポリマーは、各ブロックあるいはユニットの繰り返し単位構造に基づくそれぞれの特性をほぼ保持し、共存する形で特性を発揮することが可能である。これらポリマーは、とりわけイオン配位能を有するブロックあるいはユニット部分が有効に機能し、ランダムポリマーと比べ、その機能性をよりよく発揮できると考えられる。さらに、これらのポリマーは、用いられるブロックポリマーあるいはグラフトポリマーが水性溶媒に対して、粒状固体を良好に分散することができると考えられる。このとき該ポリマーの一部は使用する水性溶媒に親和性をもったものが用いられる。さらにポリビニルエーテル構造を有するポリマーの場合も、前記したようにAB、ABA、ABCあるいはABCD（ここでDは、A、B、Cとは異なる構造のブロックであり、親水性でも疎水性でもよい。）等様々なブロック形態が可能であり、また異なった2種以上の親水性ブロックを有することが好ましい。

40

## 【0053】

またイオン配位能を有する、ポリビニルエーテル構造を含むポリマー、水および粒状固体を含有する水性分散物中に、ポリビニルエーテル構造を含むポリマー以外のポリマーを添加することで、イオン配位能や粘性変化を向上させることも可能である。

## 【0054】

上述の刺激応答性を有する水性分散物中のポリビニルエーテル構造を含むポリマーの繰り返し単位の分子構造としては、特に限定はしないが、下記一般式（1）で示されるポリマ

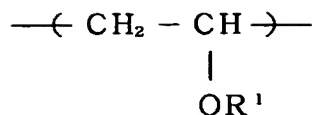
50

一が好ましい。

【0055】

【化3】

### 一般式 (1)



【0056】

ただし $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル (Ph)、ピリジル (Pyr)、Ph-Ph、Ph-Pyr、または $-(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_1-\text{R}^4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^4$ から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。lは1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。また $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立にH、もしくは $\text{CH}_3$ である。 $R^4$ はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{COOR}^5$ からなり、 $R^4$ が水素以外である場合、炭素原子上の水素は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ はH、または炭素数1から5のアルキル基である。

20

【0057】

本発明において、直鎖または分岐アルキル基とは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、n-ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル等である。また環状アルキル基とは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等である。炭素原子上の水素が置換される場合、置換は1カ所であっても複数箇所であってもよい。

30

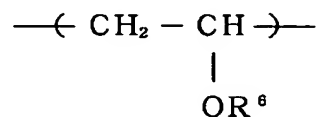
【0058】

好ましくは、前記記載のイオン配位能を有する水性分散物中のポリビニルエーテル構造を含むポリマーの繰り返し単位分子構造として、下記一般式(2)で表されるポリマーが好ましい。

【0059】

【化4】

### 一般式 (2)



【0060】

ただし $R^6$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、または $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_1-\text{R}^7$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^7$ から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、また芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。lは1

50

から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。  
 $R^7$ はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Py r、  
 Ph-Ph、Ph-Py r、 $-CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ からなり、 $R^7$ が水素以外である場合、炭素原子上の水素は、炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、また芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。

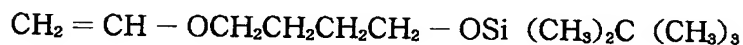
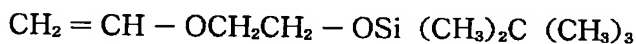
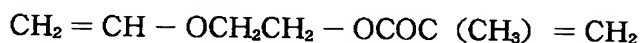
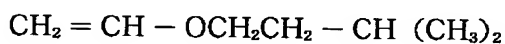
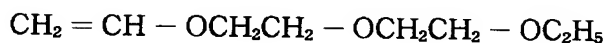
【0061】

さらに好ましくは、上述の刺激応答性を有する水性分散物中のポリビニルエーテル構造を含むポリマーの繰り返し単位分子構造として、下記にそのビニルエーテルモノマーの構造を明記するが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されない。

10

【0062】

【化5】



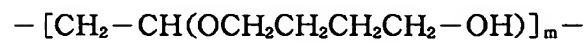
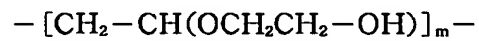
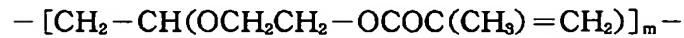
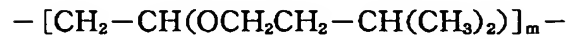
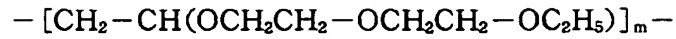
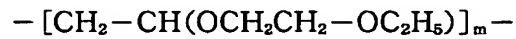
【0063】

これらのビニルエーテルモノマーからなる、ポリビニルエーテル構造として、下記にそのビニルエーテルのホモポリマーの構造を以下に明記するが、本発明に用いられるポリマーブロックは、これらに限定されない。

【0064】

【化6】



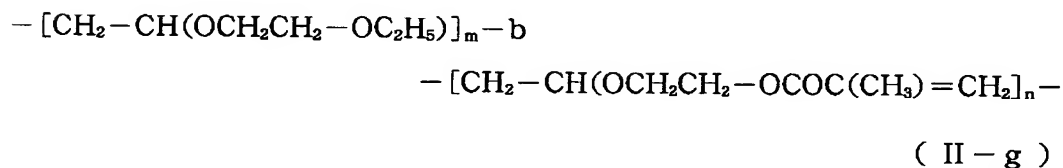
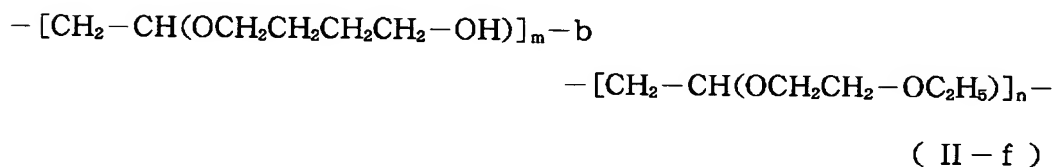
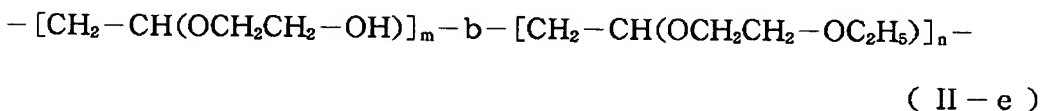
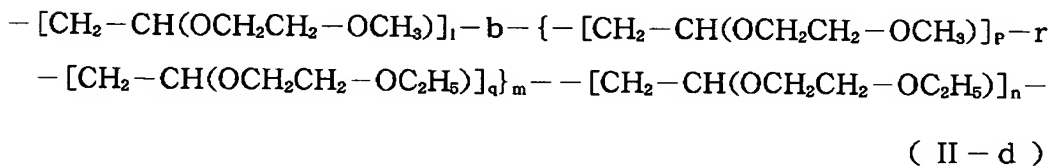
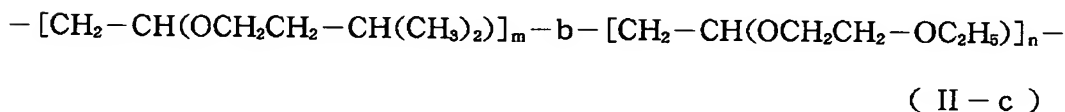
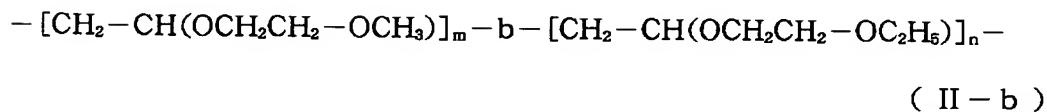
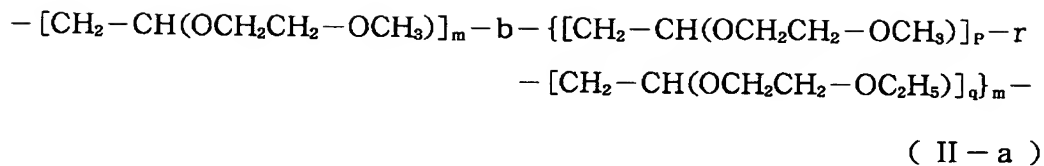


【0065】

また本発明で用いられるポリビニルエーテル構造を含むポリマーは2成分以上からなるブロックポリマーである。上記ポリマー構造を有する成分を有するブロックポリマーを、以下に明記するが、本発明に用いられるブロックポリマーは、これらに限定されない。

【0066】

【化7】



#### 【0067】

さらには、ポリビニルエーテルの繰り返し単位数（ $l$ 、 $m$ 、 $n$ ）がそれぞれ独立に、1以上10,000以下であることが好ましく、 $p$ 、 $q$ は0以上1以下であり、合計が1である。またその繰り返し単位数の合計（ $m+n+l$ ）が、10以上40,000以下であることがより好ましい。

#### 【0068】

次に、本発明に用いられる水性分散物の他の成分について説明する。

[水]

本発明で用いられる水性分散物に含まれる水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水、純水、超純水が好ましい。

#### 【0069】

##### 〔水性溶媒〕

水性溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒、等を用いることができる。また、水性分散物の記録媒体上での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

10

#### 【0070】

本発明の水性分散物がインクである場合、上記水および水性溶媒の含有量は、水性分散物の全重量に対して、20～95重量%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30～90重量%の範囲である。

#### 【0071】

##### 〔色材〕

本発明で用いられる有用な色材は、本発明の水性分散物の用途に応じて、顔料、染料などを用いることができる。本発明の水性分散物に用いられる色材は、水性分散物の重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。顔料および染料の具体例を示す。

20

#### 【0072】

顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましく黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料を用いる。なお、上記に記した以外の色顔料や、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示した。

#### 【0073】

黒色の顔料としては、Raven1060、Raven1080、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000 ULTRAIL、Raven1190 ULTRAIL（以上、コロニアン・カーボン社製）、Black Pearls L、M OGUL-L、Regal400R、Regal660R、Regal330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400（以上、キャボット社製）、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex35、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V（以上デグッサ社製）、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

30

40

#### 【0074】

シアンの顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. P

50

igment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0075】

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0076】

黄色の顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0077】

また、本発明で用いられる水性分散物では、水に自己分散可能な顔料も使用できる。水分散可能な顔料としては、顔料表面にポリマーを吸着させた立体障害効果を利用したものと、静電的反発力を利用したものとがあり、市販品としては、CAB-0-JET200、CAB-0-JET300（以上キャボット社製）、Microjet Black CW-1（オリエント化学社製）等が挙げられる。

【0078】

本発明で用いられるインク組成物における顔料は、インクの重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。顔料の量が、0.1重量%未満となると、十分な画像濃度が得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

30

【0079】

また、本発明のインク組成物で使用する染料は、公知のものでよく、以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、又は、分散染料の不溶性色素を用いることができる。

【0080】

例えば、水溶性染料としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、-19、-22、-32、-38、-51、-62、-71、-108、-146、-154； C. I. ダイレクトイエロー、-12、-24、-26、-44、-86、-87、-98、-100、-130、-142； C. I. ダイレクトレッド、-1、-4、-13、-17、-23、-28、-31、-62、-79、-81、-83、-89、-227、-240、-242、-243； C. I. ダイレクトブルー、-6、-22、-25、-71、-78、-86、-90、-106、-199； C. I. ダイレクトオレンジ、-34、-39、-44、-46、-60； C. I. ダイレクトバイオレット、-47、-48； C. I. ダイレクトブラウン、-109； C. I. ダイレクトグリーン、-59等の直接染料、 C. I. アシッドブラック、-2、-7、-24、-26、-31、-52、-63、-112、-118、-168、-172、-208； C. I. アシッドイエロー、-1

40

50

1, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61, -71; C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317; C. I. アシッドブルー, -9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254; C. I. アシッドオレンジ, -7, -19; C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、

C. I. リアクティブブラック, -1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39; C. I. リアクティブイエロー, -2, -3, -13, -15, -17, -18, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91, -92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -130, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -140, -142, -143, -144, -145, -146, -147, -148, -151, -162, -163; C. I. リアクティブレッド, -3, -13, -16, -21, -22, -23, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -63, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -114, -118, -126, -128, -130, -131, -141, -151, -170, -171, -174, -176, -177, -183, -184, -186, -187, -188, -190, -193, -194, -195, -196, -200, -201, -202, -204, -206, -218, -221; C. I. リアクティブブルー, -2, -3, -5, -8, -10, -13, -14, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38, -39, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74, -75, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104, -105, -119, -122, -147, -158, -160, -162, -166, -169, -170, -171, -172, -173, -174, -176, -179, -184, -190, -191, -194, -195, -198, -204, -211, -216, -217; C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7, -11, -12, -13, -15, -16, -35, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -74, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97, -99; C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5, -6, -22, -24, -33, -36, -38; C. I. リアクティブグリーン, -5, -8, -12, -15, -19, -23; C. I. リアクティブブラウン, -2, -7, -8, -9, -11, -16, -17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等の反応染料;  
C. I. ベーシックブラック, -2; C. I. ベーシックレッド, -1, -2, -9, -12, -13, -14, -27; C. I. ベーシックブルー, -1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29; C. I. ベーシックバイオレット, -7, -14, -27; C. I. フードブラック, -1, -2等が挙げられる。

#### 【0081】

なお、これら上記の色材の例は、本発明のインク組成物に対して特に好ましいものであるが、本発明で用いられるインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。

#### 【0082】

本発明のインク組成物に用いられる染料は、インクの重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。染料の量が、0.1重量%未満となると、十分な画像濃度が得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

本発明では、顔料および染料を併用して用いてもよい。

#### 【0083】

[添加剤]

10

20

30

40

50

本発明で用いられる水性分散物には、必要に応じて、種々の添加剤、助剤等を添加することができる。

水性分散物の添加剤の一つとして、顔料を溶媒中で安定に分散させる分散安定剤がある。本発明の水性分散物は、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーにより、顔料のような粒状固体を分散させる機能を有しているが、分散が不十分である場合には、他の分散安定剤を添加してもよい。

#### 【0084】

他の分散安定剤として、親水性疎水性両部を持つ樹脂あるいは界面活性剤を使用することが可能である。

親水性疎水性両部を持つ樹脂としては、例えば、親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合体が挙げられる。親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、または前記カルボン酸モノエステル類、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート等、疎水性モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等が挙げられる。共重合体は、ランダム、ブロック、およびグラフト共重合体等の様々な構成のものが使用できる。もちろん、親水性、疎水性モノマーとも、前記に示したものに限定されない。

10

#### 【0085】

界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性、カチオン性、両イオン性界面活性剤を用いることができる。

20

#### 【0086】

アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールポレイト脂肪酸エステル等が挙げられる。

#### 【0087】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。

30

#### 【0088】

カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が挙げられる。

#### 【0089】

両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等が挙げられる。なお、界面活性剤についても同様、前記に限定されるものではない。

#### 【0090】

さらに、本発明の水性分散物には、必要に応じて水性溶剤を添加することができる。特にインクジェット用インクに用いる場合、水性溶剤は、インクのノズル部分での乾燥、インクの固化を防止するために用いられ、単独または混合して用いることができる。水性溶剤は、上述のものがそのまま当てはまる。その含有量としては、インクの場合、インクの全重量の0.1～60重量%、好ましくは1～25重量%の範囲である。

40

#### 【0091】

その他の添加剤としては、例えばインクとしての用途の場合、インクの安定化と記録装置中のインクの配管との安定性を得るためのpH調整剤、記録媒体へのインクの浸透を早め、見掛けの乾燥を早くする浸透剤、インク内での微の発生を防止する防微剤、インク中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出やインク中で不溶性性物の析出等を防止するキレート化剤、記録液の循環、移動、あるいは記録液製造時の泡の発生を防止する消泡

50

剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、および、水溶性染料、分散染料、油性染料等も添加することができる。

【0092】

以下に本発明の画像形成方法の好ましい実施形態であるインクジェットによる画像形成方法で利用可能なインク組成物（水性分散インク）の具体的内容について記載する。

【0093】

〔インクジェット用インクの作成方法〕

本発明のインクジェット用インク組成物の作成方法としては、水および水溶性溶剤に、顔料、分散安定剤を添加し、分散機を用いて分散させた後、遠心分離等により粗大粒子を除去し、次いで水または溶剤および添加剤等を添加し、攪拌、混合、濾過を行うものを例としてあげることができる。

10

【0094】

分散機としては、例えば、超音波ホモジナイザー、ラボラトリーホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミル、ボールミル等があり、これらを単独もしくは組み合わせて用いてもよい。

また、自己分散顔料を用いた場合においても、上記の方法と同様の操作により作成することができる。

【0095】

〔画像形成方法および画像形成装置〕

本発明で用いられる水性分散インク組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成装置に使用でき、この装置を用いた画像形成方法により描画することができる。

20

【0096】

水性分散インク組成物をインクジェット用インクとして用いる場合、本発明では、例えば、以下のような態様で使用することが好ましい。その例を記すが、本発明はこれに限定されるものではない。

（a）イオン性組成物とインク組成物を同時に記録媒体に吐出、混和させることにより、インク組成物が増粘あるいは不溶成分を凝集させる。

（b）イオン性組成物を事前に被記録媒体に吐出し、次いでインク組成物を吐出、混和させることにより、インク組成物が増粘あるいは不溶成分を凝集させる。

30

（c）イオン性組成物を記録媒体に設けることにより、インク組成物が増粘あるいは不溶成分を凝集させる。

【0097】

これらのインク組成物の粘性の変性により、色にじみやフェザリングを改善することが可能であり、優れた定着性を発現させることが可能である。なおインクの粘性変化は上述した増粘あるいは不溶成分の凝集に限定されるものではない。

【0098】

さらには、特開昭64-63185号公報に記載されているように、インクジェットヘッドにより画像を形成する領域全面に渡って粘性変化を誘発させる組成物を打ち込むようにすることもできるし、特開平8-216392号公報に記載の方のように粘性変化を誘発させる組成物の量を制御して、より優れた画像を形成することもできる。

40

【0099】

また、粘性変化を誘発させるイオン性の組成物を染料あるいは顔料を含有するインクと兼用することも可能である。例えば、カラーインクジェット法において用いられるシアンマゼンターイエローブラック（CMYK）インクのいずれかに刺激を与えるインクを用い、CMYKインクの他のいずれかにイオン配位能を有し粘性が変化するインクを使用することで色にじみを改善することが可能である。CMYKのいずれにイオン配位能を有し粘性が変化するインクを用い、他のいずれに粘性変化を誘発させるイオン性インクを用いるかについては、様々な組合せが可能であるが、本発明ではそのいずれの組み合わせを用いてもよく、その選択を限定するものではない。

50

## 【0100】

また、あらかじめ被記録媒体の方にイオン性組成物を設けておくことも好ましい。例えば、酸性紙に記録を行なう方法などを挙げることができる。この場合、被記録媒体が本発明のイオン性組成物を有し、接触させ定着させることが可能である。このような被記録媒体は、本発明に含まれる。すなわち、本発明は、このようなイオン性組成物をインク組成物に付与させる被記録媒体に関する。本発明では、記録媒体はいずれの公知の形態であってもよい。例えば、普通紙、感熱紙、酸性紙等を挙げることができる。

## 【0101】

本発明の画像形成方法を用いるインクジェットプリンタとしては、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式等、様々なインクジェット記録装置に適用できる。

10

## 【0102】

また、本発明の画像形成方法は、中間転写体にインクを印字した後、紙等の記録媒体に転写する記録方式等を用いた間接記録装置にも用いることができる。また、直接記録方式による中間転写体を利用した装置にも適用することができる。

## 【0103】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。以下の実施例では、本発明のポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマー等を合成する方法、水性分散物の例として顔料分散インクを取り上げて説明する。なお、これらポリマー合成および顔料分散インクでの実施例では、実施したうちのいくつかの具体例を記すのみであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

## 【0104】

## &lt;ポリマーの合成&gt;

モノマーの調製：2-メトキシエチルビニルエーテル（以下MOVEと略す）および2-エトキシエチルビニルエーテル（以下EOVEと略す）は、2-クロロエチルビニルエーテルと、それぞれナトリウムメトキシドおよびナトリウムエトキシドとを、テトラブチルアンモニウムアイオダイド触媒を用い還流して合成した（H. J. Schneider, 米国特許第3,062,892号明細書（1962））。

30

## 【0105】

## (1) MOVEとEOVEからなるABジブロックポリマーの合成

ABジブロックポリマーの合成：三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、MOVE 12ミリモル、酢酸エチル 16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1ミリモル、およびトルエン 11mlを加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライドを0.2ミリモル加え重合を開始し、ABブロックポリマーのA成分を合成した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、次いでB成分であるEOVE 12ミリモルを添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3wt%のアンモニア／メタノール溶液を加えて行った。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させて目的物であるMOVE-EOVEジブロックポリマーを得た。化合物の同定には、NMRおよびGPCを用いて行い、いずれも満足のいくスペクトルを得ることができた（ $M_n = 2.5 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ ）。同様にして他のブロックポリマーの合成も行った。

40

## 【0106】

## &lt;顔料分散インクの調製&gt;

## [本発明のインクジェット用インク組成物の調製方法]

本実施例では、黒インクの調製方法についてのみ記した。他の色のインク調製については、下記と同様の操作手順（顔料の組成をそれぞれの色の顔料に替える。）により、作成す

50



ることができる。

【0107】

顔料、ポリビニルエーテル構造を含むポリマー、およびジエチレングリコールをイオン交換水中に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。分散液を遠心分離機で処理し（20,000rpm×20分）、粗大粒子を除去して、顔料分散液を得た。

【0108】

上記顔料分散液に、水性溶剤、イオン交換水、および添加剤を適量加え、1μmのフィルターを通して加圧濾過し、インクジェット用インクを調製した。（総量100部）

上記のようにして得られた顔料分散液を用いて各種のインク組成物を調製した。

【0109】

（a） 実施例1で使用するインクジェット用インク

上記のインクジェット用インク作成方法に従い、下記の組成を用いて調製した。

【0110】

【表1】

10

表 1

試 料	含有量
カーボンブラック（キャボット社、モーグルL）	5 重量部
1) で作成した MOVE - b - EOVE (MOVE : EOVE = 1 : 1、 Mw / Mn = 1.3)	4 重量部
ジエチレングリコール	4 重量部
ポリエチレングリコール # 400	2 重量部
界面活性剤（Pluronic PE3100 / BASF 社製）	0.2 重量部
イオン交換水	残部
計	100 重量部

【0111】

（b） イオン性組成物

上記のインクジェット用インク組成物の調製方法と同様にして、下記の組成を用いて調製した。

【0112】

【表2】

表 1

試 料	含有量
硝酸アルミニウム	5 重量部
ジエチレングリコール	4 重量部
ポリエチレングリコール # 400	2 重量部
界面活性剤 (Pluronic PE3100/BASF 社製)	0.2 重量部
イオン交換水	残部
計	100 重量部

## 【0113】

実施例 1 及び比較例 1

<印刷試験>

先に調製したインクジェット用インク組成物とイオン性組成物を用いて、印刷試験を行い定着強度の評価を行った。表 1 記載のインクジェット用インク組成物を EPSON Stylus COLOR 900 (EPSON 社製) の印刷ヘッドに充填し、前記インクジェットプリンタを用いて記録した。被記録媒体には表 2 に記載したイオン性組成物を予め噴霧後の普通紙 (実施例 1) と、未処理の普通紙 (比較例 1) を用いた。実施例 1 におけるインクジェット用インク組成物とイオン性組成物の接触は、被記録媒体上で行なった。

30

## 【0114】

評価は、記録 1 分後に印刷部に別の白紙の普通紙を  $4.9 \times 104 \text{ N/m}^2$  の荷重で押し付け、白紙の普通紙にインクが付着するか否かにより行った。

## 【0115】

定着強度の評価

イオン性組成物を予め噴霧・乾燥後の普通紙 (実施例 1) へのインクの付着は見られなかったが、未処理の普通紙 (比較例 1) では付着が見られた。

## 【0116】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、非イオン性ブロックポリマーと溶媒と色材を含むインク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることにより、被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする画像形成方法を提供することができる。

40

また、前記インク組成物と、該インク組成物に多価のカチオンを含むイオン性組成物を接触させることによる画像形成装置並びに前記組成物を含む被記録媒体を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(72) 発明者 池上 正幸

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

F ターム (参考) 2C056 EA05 FA03 FA04 FC02 FD20 HA44

2H086 BA01 BA02 BA05 BA15 BA35 BA37 BA53 BA59 BA60

4J039 AD17 BE01 BE02 BE12 GA24

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**